

## УТИЛИЗАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

В настоящее время переработка промышленных отходов является наиважнейшей задачей, основой решения проблем охраны окружающей среды и ресурсосбережения.

В странах западной Европы гальванические шламы, как правило, перерабатываются с выделением цветных металлов [1]. Однако отсутствие централизованных коллекторов, обособленность и рассредоточенность гальванических производств, разнообразие по составу гальванических отходов делает проблему разделения и получения отдельных металлов с высокой степенью чистоты из отходов гальванических производств трудно разрешимой.

В Республике Беларусь основными направлениями переработки гальванических шламов является утилизация и изготовление строительных материалов и дорожных покрытий, связывание инертными веществами или остекловывание высокими температурами с целью предупреждения проявления своих токсичных свойств.

Целью данной работы явилось изучение возможности окрашивания керамических масс гальваническими шламами некоторых машиностроительных предприятий Беларуси, получения на их основе изделий архитектурно-строительной керамики, в частности лицевого кирпича, с требуемым уровнем физико-химических свойств и цветных характеристик, а также исследование миграции химических веществ из полученных материалов.

В качестве исходных материалов для получения объемно окрашенных керамических масс применялись легкоплавкая полиминеральная глина месторождения «Заполье» (Витебская обл., Беларусь), и гальванические и литейно-гальванические шламы с высоким содержанием соединений железа. В качестве последних использовались железосодержащие отходы некоторых машиностроительных предприятий Беларуси (РУП «Минский тракторный завод» (МТЗ), РУП «Гомельский станкостроительный завод им. Кирова», Гомельский НПО «Ратон», Гомельского завода литья и нормалей (ГЗЛиН)), образующиеся при реагентной очистке сточных вод с использованием ферроферригидрозоля, нейтрализацией в электроореакторе с железными электродами. Шлам ГЗЛиН образуется в результате нейтрализации стоков известковым молоком и характеризуется наряду с высоким содержанием соединений железа, наличием соединений кальция.

Гальванические шламы представляют собой пастообразную

массу, характеризующуюся сложностью химического состава, от тёмно-серого до тёмно-коричневого цвета, плотностью  $1160-1240 \text{ кг/м}^3$  и влажностью от 60 до 85 %,  $\text{pH} = 3,2-7,9$ . В состав гальванических шламов наряду с малотоксичными соединениями железа и кальция входят соединения тяжелых металлов (хрома, меди, свинца, кадмия, никеля, марганца). С целью введения различного количества красящих оксидов в составы керамических масс содержание указанных шламов изменяли от 5 до 50 мас. % с шагом варьирования 5% по массе. Опытные образцы получали по технологии полусухого прессования со шликерной подготовкой массы. Отформованные образцы подвергались сушке в сушильном шкафу при температуре  $100 \pm 5^\circ\text{C}$  с последующим обжигом в электрической печи при температурах  $1000-1050^\circ\text{C}$  и выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Введение в состав массы от 5 до 50 мас. % гальванических шламов способствовало усилению естественного цвета используемой краснотелой глины и получению образцов лицевого кирпича широкой цветовой гаммы: от светло-красно-коричневых, рыже-коричневых до темно-коричневых и шоколадных с различными оттенками, яркостью и насыщенностью тона. По визуальной оценке наилучшими цветовыми характеристиками обладают керамические материалы, окрашенные шламами МТЗ и станкостроительного завода им. Кирова. При использовании в качестве добавки шлама НПО «Ратон» на поверхности изделий наблюдается слабый белесый налет.

Доминирующая длина волны и чистоты тона полученных образцов находится в диапазоне 580–690 нм и 40–80% соответственно в зависимости от количества вводимой окрашивающей добавки и температурно-временного режима термообработки.

Проведенными исследованиями установлено, что образцы, окрашенные шламом МТЗ и завода им. Кирова, характеризуются наиболее высокими показателями насыщенности тона (43 и 58% соответственно) по сравнению с образцами, полученными при добавлении отхода НПО «Ратон» (26%). Снижение чистоты цвета объясняется, вероятно, наличием на лицевой поверхности кирпича слабого налета в виде белесых высолов. Следует отметить, что образцы, обожженные при температуре  $1050^\circ\text{C}$ , по сравнению с термообработанными при  $1000^\circ\text{C}$ , характеризуются более низкими значениями коэффициентов отражения и более высокими значениями доминирующей длины волны и насыщенности тона.

Анализ физико-химических характеристик полученных образцов показывает, что образцы, синтезированные при  $1000^\circ\text{C}$  характеризуются значениями водопоглощения в пределах 17,5–21,5%; кажу-

нейшей плотности — 1740–1870 кг/м<sup>3</sup>; механической прочности при сжатии — 27,2–31,1 МПа.

При повышении температуры обжига до 1050°C увеличивается степень спекания черепка, что подтверждается уменьшением водопоглощения и открытой пористости на 3–4,3 %, повышением кажущейся плотности на 2–3%. Предел прочности образцов при изгибе находится в пределах 3,4–7,4 МПа, морозостойкость соответствует марке F50, что отвечает требованиям СТБ 1160–99, предъявляемым к лицевому кирпичу.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлена принципиальная возможность использования гальванических шламов для объемного окрашивания керамических масс и получения образцов архитектурно-строительной керамики. По совокупности технико-эксплуатационных свойств и визуальной оценки лучшими вышли массы на основе сочетания глины «Заполье», гальванических шламов МТЗ, а также отходов станкостроительного завода им. Кирова.

В связи с тем, что присутствующие в составе шламов хром, цинк, медь, кадмий, кобальт и другие элементы, обладают высокой биологической и миграционной активностью, необходим контроль уровня миграции указанных элементов из полученных материалов архитектурно-строительной керамики в процессе ее эксплуатации под воздействием атмосферных осадков.

На начальных этапах исследования в качестве модельной среды выбрана дистиллированная вода. Время экспозиции опытных образцов составляло 1, 3 и 30 суток.

Определение цинка, меди, кадмия и свинца осуществлялось методом инверсионной вольтамперометрии, основанном на получении вольт-амперограмм после предварительного накопления анализируемого компонента на поверхности индикаторного (рабочего) электрода.

Изучение миграции хрома (IV, III), никеля (II) и железа (III, II) осуществляли фотометрическим методом. Определение указанных ионов основано на их способности образовывать с соответствующими реагентами окрашенных соединений и последующим фотометрированием при определенной длине волны.

Полученные результаты по концентрации химических веществ в водных вытяжках сравнивались с предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования по [2].

Выделение ионов цинка из керамического материала составляет 0,266 – 0,338 мг/л, ионов меди – 0,074 – 0,159 мг/л, что не превышает

ПДК, равного 1 мг/л.

Установлено, что через 30 сут. экспозиции в модельной среде наблюдается незначительное превышение содержания хрома (IV) до 0,061 мг/л. В связи с этим исследуемые образцы, содержащие 50 % гальванического шлама по массе, не удовлетворяют требованиям ГН 2.1.5.10–21–2003 в части, касающейся нормирования хрома.

Уровень миграции ионов железа (II, III) составляет 0,052–0,34 мг/л, что свидетельствует о превышении концентрации данного элемента уровня ПДК, составляющего 0,3 мг/л при введении шламов в состав массы 50 мас. %.

Анализ данных по концентрации  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  и  $\text{Ni}^{+2}$  в вытяжках, полученных через 1 и 3 суток экспозиции, показывает, что уровень миграции указанных элементов характеризуется невысокими значениями, находящимися ниже уровня ПДК, составляющего 0,001, 0,03 и 0,1 мг/л соответственно.

На основании проведенных исследований установлено, что миграция вредных веществ из образцов строительной керамики, в значительной степени зависит от содержания в составе керамической массы гальванических шламов и времени экспозиции в модельной среде. Причем превалирующее количество исследуемых элементов вымывается в течение первых суток экспозиции. Установлено, что уровень миграции химических веществ из образцов, содержащих до 40 мас. % гальванических шламов, удовлетворяет требованиям ГН 2.1.5.10–21–2003. Предполагается, что сравнительно невысокие концентрации вредных и токсичных веществ в водных вытяжках объясняются как фиксацией их в стеклофазе, образованной легкоплавкими составляющими керамической шихты в процессе обжига, так и их связыванием в труднорастворимые соединения (силикаты, алюмосиликаты и др).

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Лысухо, Н.А. Образование отходов и их переработка в Республике Беларусь / И. А. Лысухо. – Минск: ОАО «Лоранж-2», 2001. – 46 с. – (Обзорная информация / БНИЦЭкология, Нац. выделенный центр ИНФОТЕРРА в РБ).

2 ГН 2.1.5.10–21–2003. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования / Сб. гигиенич. нормат. по разделу коммунальной гигиены. – Минск: Минздрав РБ, 2003. – С. 38–92.